

51

Int. Cl. 2:

**C 07 C 127/15**

19

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

A 61 K 7/00

A 61 K 7/48

C 11 D 3/48

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 27 03 185 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 27 03 185**

21

Aktenzeichen:

P 27 03 185.2

22

Anmeldetag:

27. 1. 77

43

Offenlegungstag:

10. 8. 78

31

Unionspriorität:

32

33

31

—

54

Bezeichnung:

Kosmetische Mittel mit einem Gehalt an Haut-Feuchthaltemitteln

71

Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf

72

Erfinder:

Möller, Hinrich, Dipl.-Chem. Dr.; Osberghaus, Rainer, Dipl.-Chem. Dr.;  
4000 Düsseldorf

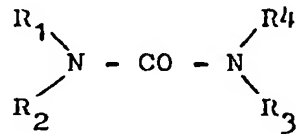
**BEST AVAILABLE COPY**

**DE 27 03 185 A 1**

2703185

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Kosmetische Mittel, insbesondere Hautpflege-, Hautschutz- und Hautreinigungsmittel auf Basis üblicher Bestandteile wie Emulgatoren, Fettsubstanzen, Pflanzenauszüge, Lösungsmittel, Duftstoffe, Verdickungs-, Konservierungsmittel, Tenside, gekennzeichnet durch einen Gehalt an hydroxyalkylsubstituierten Harnstoffen der allgemeinen Formel



in der  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine niedere ( $C_1-C_4$ )-Alkyl- oder eine niedere ( $C_2-C_6$ )-Hydroxyalkylgruppe, die 1 - 5 Hydroxyl- bzw. Hydroxyalkylgruppen enthalten kann, stehen, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Reste  $R_1 - R_4$  eine Hydroxyalkyl- oder Oligohydroxyalkylgruppe darstellt, in einer Menge von 1 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Mittel.

2. Kosmetische Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydroxyalkylsubstituierten Harnstoffe in Form der Rohprodukte der Herstellungsreaktion nach Behandlung mit einem sauren Kationenaustauscher zur Einstellung auf einen neutralen pH-Wert einsetzt.
3. Kosmetische Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben den als Haut-Feuchthaltemittel wirkenden hydroxyalkylsubstituierten Harnstoffen die üblichen Bestandteile wie Emulgatoren, Fettsubstanzen,

/19

809832/0012

ORIGINAL INSPECTED

- 2 -

2703185

Pflanzenauszüge, Konservierungsmittel, Duftstoffe,  
Verdickungs-, Lösungsmittel, Tenside in den herkömm-  
lichen Mengen enthalten.

4. N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-harnstoff.
5. N-(2-Hydroxy-2-methyl-2-propyl)-harnstoff.
6. N-(1,3-Dihydroxy-2-methyl-2-propyl)-harnstoff.
7. N-(1,3-Dihydroxy-2-hydroxymethyl-2-propyl)-harnstoff.
8. Verfahren zur Herstellung von N-(2-Hydroxyalkyl)-harn-  
stoffen durch Umsetzung von gegebenenfalls substituierten  
2-Oxazolidonen bei erhöhter Temperatur zwischen vorzugs-  
weise 100 bis 200°C mit primären oder sekundären, ins-  
besondere primären Aminen.

809832/0012

-3-

2703185

P a t e n t a n m e l d u n g

D 5539

Kosmetische Mittel mit einem Gehalt an Haut-Feuchthaltemitteln

Die Erfindung betrifft kosmetische Mittel, insbesondere Hautpflege-, Hautschutz- und Hautreinigungsmittel mit einem Gehalt an hydroxyalkylsubstituierten Harnstoffen als Haut-Feuchthaltemittel.

Es ist allgemein bekannt, daß zu den Schutzmaßnahmen der gesunden Haut neben anderen Faktoren eine gewisse Hygroskopizität gehört. Werden die Substanzen, auf denen diese Hygroskopizität sowie ihre laufende Wiederherstellung beruhen, der Haut durch Umwelteinflüsse, wie wiederholtes Waschen mit stark netzenden und extrahierenden Stoffen, Chemikalieneinflüsse, starke Witterungseinflüsse, entzogen, so treten Veränderungen in der Hornschicht auf, durch die die Schutzwirkung der Haut gegen schädigende Umwelteinflüsse stark herabgesetzt werden kann.

Es bestand daher die Aufgabe, kosmetische Mittel, insbesondere Hautpflege-, Hautschutz- und Hautreinigungsmittel zu entwickeln, durch die die Funktionsfähigkeit der Haut trotz schädigender Umwelteinflüsse voll bzw. in verstärktem Maße erhalten bleibt und im Falle einer eingetretenen Schädigung die Wiederherstellung der Hornhaut wirkungsvoll unterstützt wird.

Bei den bisher als Haut-Feuchthaltemittel eingesetzten Produkten handelte es sich durchweg um ionische Verbindungen wie Säuren und in erster Linie Salze, die zwar in manchen Fällen brauchbare Ergebnisse als Hautfeuchtigkeitsregulatoren

/2

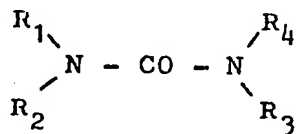
809832/0012

- 4 -

2703185

lieferten, jedoch die Stabilität insbesondere dünnflüssiger O/W-Emulsionen erheblich herabsetzen. In solchen Fällen konnten vielfach nur völlig unzureichende Mengen an Hautfeuchtigkeitsregulatoren eingearbeitet werden. Neben der allgemeinen Aufgabe zur Entwicklung guter Haut-Feuchthaltemittel galt das besondere Interesse solchen Produkten, die keine Stabilitätsprobleme nach der Einarbeitung insbesondere auch in O/W-Emulsionen bereiten.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß man kosmetische Mittel, insbesondere Hautpflege-, Hautschutz- und Hautreinigungsmittel auf Basis üblicher Bestandteile wie Tenside, Emulgatoren, Fettsubstanzen, Pflanzenauszüge, Lösungsmittel, Duftstoffe, Verdickungs-, Konservierungsmittel verwendet mit einem Gehalt an hydroxyalkylsubstituierten Harnstoffen der allgemeinen Formel



in der  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine niedere ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl- oder eine niedere ( $C_2$ - $C_6$ )-Hydroxyalkylgruppe, die 1 - 5 Hydroxyl- bzw. Hydroxyalkylgruppen enthalten kann, stehen, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Reste  $R_1$  -  $R_4$  eine Hydroxyalkyl- oder Oligohydroxyalkylgruppe darstellt, in einer Menge von 1 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Mittel.

/3

809832/0012

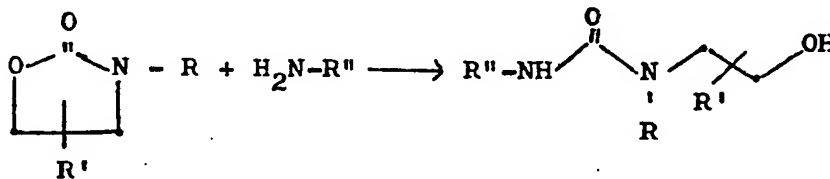
5-

2703185

Diese erfindungsgemäß einzusetzenden Produkte sind in vorzüglicher Weise geeignet, die Wasserretention der Haut aufrechtzuerhalten bzw. wiederherzustellen und hierdurch die Haut weich und flexibel und voll funktionsfähig zu halten.

Die Herstellung der erfindungsgemäß als Haut-Feuchthaltemittel zu verwendenden Verbindungen kann nach allgemein bekannten Verfahren erfolgen. So können sie zum Beispiel durch Reaktion von substituierten primären oder sekundären Aminen mit Harnstoff bei höheren Temperaturen von etwa 80 bis 200°C oder durch Reaktion der substituierten Aminhydrochloride mit Alkalicyanaten im wäßrigen Milieu erhalten werden. Auch Reaktionen von Carbamidsäureestern, die am Stickstoff substituiert sein können, mit gegebenenfalls substituierten primären oder sekundären Aminen, liefern die entsprechenden hydroxyalkylsubstituierten Harnstoffe. Auch durch Reaktion mit Isocyanaten, Carbamoylchloriden oder Phosgen können aus entsprechend substituierten Aminen die erfindungsgemäß einzusetzenden hydroxyalkylsubstituierten Harnstoffe hergestellt werden.

Es wurde ferner gefunden, daß sich N-(2-Hydroxyalkyl)-harnstoffe auf einfache Weise dadurch herstellen lassen, daß man gegebenenfalls substituierte 2-Oxazolidone bei erhöhter Temperatur zwischen vorzugsweise 100 bis 200°C mit primären oder sekundären, insbesondere primären Aminen reagieren läßt. Die Reaktion verläuft dabei nach folgendem Schema:



/ 4

809832/0012

- 6 -

2703185

Erfindungsgemäß einzusetzende hydroxyalkylsubstituierte Harnstoffe sind zum Beispiel N-(2-Hydroxyäthyl)-; N-(2-Hydroxypropyl)-; N-(3-Hydroxypropyl)-; N-(2,3-Dihydroxypropyl)-; N-(2,3,4,5,6-Pentahydroxyhexyl)-; N-Methyl-N-(1,3,4,5,6-pentahydroxy-2-hexyl)-; N-Methyl-N'-(1-hydroxy-2-methyl-2-propyl)-; N-(1-Hydroxy-2-methyl-2-propyl)-; N-(1,3-Dihydroxy-2-propyl)-; N-(Tris-hydroxymethyl-methyl)-; N-Äthyl-N'-(2-hydroxyäthyl)-; N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-; N,N'-Bis-(2-hydroxyäthyl)-; N,N-Bis-(2-hydroxypropyl)-; N,N'-Bis-(2-hydroxypropyl)-; N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-N'-propyl-; N,N-Bis-(2-hydroxypropyl)-N'-(2-hydroxyäthyl)-; N-tert. Butyl-N'-(2-hydroxyäthyl)-N'-(2-hydroxypropyl)-; N-(1,3-Dihydroxy-2-propyl)-N'-(2-hydroxyäthyl)-; N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-N',N'-dimethyl-; N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxyäthyl)-; N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-N',N'-bis-(2-hydroxypropyl)-harnstoff.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden hydroxyalkylsubstituierten Harnstoffe stellen farblose, kristalline oder viskose völlig stabile Produkte dar, die eine sehr gute physiologische Verträglichkeit besitzen und sich als neutrale, nicht-ionische Verbindungen durch eine besonders gute Einarbeitbarkeit in kosmetische Emulsionsgrundlagen auszeichnen. Für die Einarbeitung in kosmetische Produkte können auch Mischungen verschiedener hydroxyalkylsubstituierter Harnstoffe sowie Mischungen mit unsubstituiertem Harnstoff verwendet werden. Es ist ferner nicht unbedingt erforderlich, die reinen Verbindungen herzustellen, sondern es können auch die Rohprodukte der Reaktion eingesetzt werden, wenn man sie durch Behandlung mit einem sauren Kationenaustauscher auf einen neutralen pH-Wert einstellt.

/5

809832/0012

- 7 -

2703185

Als Hautpflege-, Hautschutz- und Hautreinigungsmittel, denen durch den Zusatz der erfindungsgemäß zu verwendenden N-Hydroxyalkyl-alkansäureamide besondere hautpflegende Eigenschaften verliehen werden, sind Tagescremes, Babycremes, Nacht- und Nährcremes, Reinigungscremes, Hautschutzcremes, Glycerincremes, Cremes mit speziellen Zusätzen tierischer und pflanzlicher Herkunft, Sonnenschutzcremes und Sonnenschutzemulsionen, Seifen, Badeöle, Schaumbäder, Duschbäder, Gesichtswasser, Rasierwasser zu nennen. Die Einarbeitung in die Hautpflege-, Hautschutz- und Hautreinigungsmittel kann in bekannter Weise durch einfaches Einrühren bzw. Auflösen erfolgen. Neben den erfindungsgemäß einzusetzenden hydroxyalkylsubstituierten Harnstoffen können die kosmetischen Präparationen die in diesen üblicherweise vorhandenen Bestandteile, wie z.B. Emulgatoren, Fettsubstanzen, Pflanzenauszüge, Konservierungsmittel, Duftstoffe, Lösungsmittel in den herkömmlichen Mengen enthalten. Der pH-Wert der Hautpflege- und Hautschutzmittel kann sich im Bereich von sauer bis neutral bewegen und wird zweckmäßigerweise auf schwach saure Werte um pH 6 eingestellt. Bei den Hautreinigungsmitteln auf Seifenbasis wird eine möglichst schwach alkalische Einstellung angestrebt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

/ 6

809832/0012



- 8 -

2703185

B e i s p i e l e

Von den erfindungsgemäß als Haut-Feuchthaltemittel einzusetzenden hydroxyalkylsubstituierten Harnstoffen wurden nachstehend aufgeführte Verbindungen entsprechenden Prüfungen unterworfen und in Rezepturen verwendet. Zunächst wird die Herstellung der Produkte beschrieben.

A) N-(2-Hydroxyäthyl)-harnstoff

Eine Mischung von 61 g (1 Mol) Äthanolamin und 60 g (1 Mol) Harnstoff wurde 8 Stunden lang auf 100°C erwärmt. Nach dem Erkalten kristallisierte die Mischung, und es wurde in nahezu quantitativer Ausbeute N-(2-Hydroxyäthyl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 89-91°C erhalten. Durch Umkristallisieren aus Äthanol/Äther ließ sich der Schmelzpunkt auf 90-92°C steigern.

Für den Einsatz in kosmetischen Produkten ist aber eine Reinigung über Umkristallisieren nicht erforderlich. Zu diesem Zweck wird die wäßrige Lösung des Rohproduktes unter Rühren mit der H-Form eines Kationenaustauscher-Harzes, zum Beispiel Levatit S 100 (R), bis zur Einstellung eines pH-Wertes von 6 versetzt und anschließend wieder abfiltriert. Die so erhaltene wäßrige Lösung des N-(2-Hydroxyäthyl)-harnstoffs ist ohne weitere Behandlung für kosmetische Zwecke einsetzbar.

In entsprechender Weise wurden hergestellt:

B) N-(2-Hydroxypropyl)-harnstoff

Schmp. 118°C nach Umkristallisation aus Dioxan.

/ 7

809832/0012

- 9 -

2703185

C) N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-harnstoff

Schmp. 75-76°C nach Umkristallisation aus Chloroform/  
Äthanol.

D) N-(2-Hydroxy-2-methyl-2-propyl)-harnstoff

Eine Lösung von 81 g (1 Mol) 2-Amino-2-methyl-propanol in 100 ml Wasser wurde mit 100 g 36 %iger Salzsäure (1 Mol) neutralisiert und anschließend bei Raumtemperatur unter Rühren mit einer Aufschlämmung von 65 g (1 Mol) Natriumcyanat in 300 ml Wasser portionsweise versetzt. Nach 16-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung unter vermindertem Druck eingedampft und der feste Rückstand mit siedendem Äthanol extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthanol wurde der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Es wurden 36 g, das sind 27 % der Theorie, an reinem N-(2-Hydroxy-2-methyl-2-propyl)-harnstoff vom Schmp. 104°C isoliert.

In entsprechender Weise wurden hergestellt:

E) N-(1,3-Dihydroxy-2-methyl-2-propyl)-harnstoff

Farbloses Harz mit einem Brechungsindex  $n^{20}_D$  : 1.5030.

F) N-(1,3-Dihydroxy-2-hydroxymethyl-2-propyl)-harnstoff

Schmp. 138°C nach Umkristallisation aus Äthanol.

G) N,N'-Bis-(2-hydroxyäthyl)-harnstoff

Eine Mischung aus 43,5 g (0,5 Mol) 2-Oxazolidon und 30,6 g (0,5 Mol) Äthanolamin wurde 2 Stunden lang auf 145°C erwärmt. Nach dem Abkühlen mit Eis/Wasser erstarrte der rohe N,N'-Bis-(2-hydroxyäthyl)-harnstoff zu einer wachsartigen Masse. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Chloroform besaß die reine Verbindung einen Schmelzpunkt von 54-55°C.

/ 8

809832/0012

- 10 -

2703185

Bei den Produkten C, D, E, F handelt es sich um neue, bisher noch nicht als solche beschriebene Verbindungen.

Das günstige Verhalten der erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen im Hinblick auf Wasseraufnahmefähigkeit und Wasserrückhaltevermögen wurde mittels nachstehend näher beschriebener Prüfmethoden festgestellt. Es handelt sich dabei um ein Verfahren zur Ermittlung der Gleichgewichtsfeuchte, die ein Maß für das Wasserretentionsvermögen darstellt und um die Bestimmung der Wasserretention, Rehydration und Elastizität imprägnierter Schweineepidermis.

#### 1. Ermittlung der Gleichgewichtsfeuchte

Die zu untersuchenden Substanzen (ca. 300 - 500 mg) wurden mit einer definierten Menge Wasser angefeuchtet und bei 23°C 24 Stunden verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten (1 %, 30 %, 47 %, 65 %, 89 % und 100 % relativer Feuchtigkeit) ausgesetzt. Die aufgenommene bzw. abgegebene Wassermenge wurde gravimetrisch bestimmt und graphisch aufgetragen. Aus den hieraus resultierenden Kurven kann auf diejenige relative Feuchtigkeit geschlossen werden, bei der weder Wasserabgabe noch Wasseraufnahme erfolgt. Dieser Wert, der als Gleichgewichtsfeuchte bezeichnet wird, ist ein Maß für das Wasserretentionsvermögen einer Substanz. Je niedriger der Wert liegt, umso positiver ist das Produkt zu beurteilen. Aus der Steilheit der Kurve läßt sich weiterhin das Wasseraufnahmevermögen (Hygroskopizität) der Substanz ablesen.

#### 2. Messungen an der Schweineepidermis

##### a) Gewinnung der Schweineepidermis

/ 9

809832/0012

-M-

2703185

Unmittelbar nach dem Töten der Schweine werden die Borsten der Haut mittels einer Haarschermaschine (Scherkopf 0,1 mm) abgeschnitten. Die Schweine werden in 60°C warmem Wasser ca. 3 - 5 Minuten gebrüht, die Epidermis anschließend abgeschält und bei -20°C bis zum Gebrauch gelagert.

b) Bestimmung der Wasserretention sowie der Rehydratation imprägnierter Schweineepidermis.

Ausgestanzte Epidermisstückchen (1 x 2 cm) wurden zwei Stunden in 10 %iger Lösung der Prüfsubstanz gebadet, unter standardisierten Bedingungen mittels einer kleinen Presse abgetupft und 24 Stunden zwischen zwei Klammern frei hängend in einem 100 ml Erlenmeierkolben bei 23°C und 30 % relativer Feuchtigkeit sowie 50 % relativer Feuchtigkeit (eingestellt durch Schwefelsäure-Wasser-Mischungen) getrocknet. Die Austrocknung der imprägnierten Probe auf X-% des Anfangsgewichtes wurde mit dem entsprechenden Wert der nur in Wasser gebadeten Epidermis (Blindwert) verglichen. In der Tabelle ist die Verbesserung der Wasserretention sowie der Rehydratation gegenüber dem Blindwert in  $\Delta\%$  H<sub>2</sub>O angegeben. Die Abweichungen betrugen bei den jeweiligen Doppelversuchen maximal  $\pm 2$  absolute Einheiten. Bei größeren Abweichungen wurde der Versuch wiederholt. Die Rehydratation wurde durch 24-stündige Trocknung der imprägnierten und abgetupften Schweineepidermis bei

30 % relativer Feuchtigkeit und anschließende  
24-stündige Inkubation bei  
90 % relativer Feuchtigkeit analog bestimmt.

/10

809832/0012

- 12 -

2703185

## c) Elastizitätsmessungen an imprägnierter Schweineepidermis.

Ausgestanzte Epidermisstückchen (1 x 6 cm) wurden zwei Stunden in 10 %iger wäßriger Lösung der zu prüfenden Substanz gebadet und unter standardisierten Bedingungen abgetupft. Die Proben wurden zwischen zwei Klammern frei hängend bei 70 % relativer Feuchtigkeit sowie 90 % relativer Feuchtigkeit 24 Stunden inkubiert und in einer Zwick-Zugprüfmaschine (Typ: 1402) bei 0 - 50 p Belastung gedehnt. Als Maß für die Elastizität wurde die Dehnung in mm angegeben, die im Hooke'schen Bereich bei einer Belastung zwischen 5 - 30 p gemessen wurde.

Die bei den vorstehend beschriebenen Prüfungen erhaltenen Meßwerte sind nachstehender Tabelle 1 zu entnehmen.

/11

809832/0012

T a b e l l e 1

Produkt	Gleichge- wichts- feuchte (% r.F.)	Messungen an der Schweineepidermis			
		Wasserretention % H <sub>2</sub> O nach Aus- trocknung bei 30 % r.F.	Rehydratation % Wasserauf- nahme bei 90 % r.F.	mm-Dehnung nach Belastung zwischen 5 - 30 g 90 % r.F.	75 % r.F.
Blind- wert	-	0	0	0,3-0,5	0
A	70	15	18	6,2	0,8
C	62	10	10	5,1	1,5
G	58	11	11	4,7	0,8

Der vorstehenden Tabelle ist neben der starken Wasseraufnahmefähigkeit auch das beachtliche Wasserretentionsvermögen der erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen und damit ihre gute Eignung als Haut-Feuchthaltemittel in Hautpflege-, Hautschutz- und Hautreinigungsmitteln zu entnehmen.

2703185

/12

809832/0012

- 14 -

2703185

Nachstehend werden noch einige Beispiele für kosmetische Zubereitungen aufgeführt, die die erfindungsgemäß einzusetzenden Substanzen als Haut-Feuchthaltemittel enthalten.

Tagescreme schwach fettendFettsäurepartialglycerid Cutina MD<sup>(R)</sup>

Dehydag	6,0	Gew.	Teile
Stearinsäure	8,0	"	"
Gemisch nichtionogener Emulgatoren			
Emulgin C 700 <sup>(R)</sup> Dehydag	3,0	"	"
2-Octyldodecanol	4,0	"	"
Pflanzenöl	3,0	"	"
Paraffinöl	5,0	"	"
Triäthanolamin	0,4	"	"
1,2-Propylenglykol	3,0	"	"
Produkt A	6,0	"	"
Nipagin M	0,2	"	"
Parfümöl	1,0	"	"
Wasser	60,4	"	"

Baby-Creme

Gemisch höhermolekularer Ester, vorwiegend Mischester aus Pentaerythrit-

Fettsäureester und Zitronensäure-

fettalkoholester Dehymuls E<sup>(R)</sup> Dehydag

Ölsäuredecylester	7,0	Gew.	Teile
Vaseline	10,0	"	"
Wollfett	10,0	"	"
Borsäure	5,0	"	"
Talkum	0,2	"	"
Zinkoxid	12,0	"	"
Nipagin M	8,0	"	"
Produkt G	0,2	"	"
Wasser	8,0	"	"
	39,6	"	"

/13

809832/0012

- 15 -

2703185

### Nachtercreme

Kolloiddisperses Gemisch aus 90 Teilen

Cetylstearylalkohol und 10 Teilen

Natriumlaurylsulfat	10,0	Gew.	Teile
2-Octyldodecanol	12,0	"	"
Pflanzenöl	7,0	"	"
Wollfett	2,0	"	"
Glycerin	1,0	"	"
Produkt C	10,0	"	"
Nipagin M	0,2	"	"
Parfümöl	1,0	"	"
Wasser	56,8	"	"

### Bor-Glycerin-Creme

Kolloiddisperses Gemisch aus 90 Teilen

Cetylstearylalkohol und 10 Teilen

Natriumlaurylsulfat	12,0	Gew.	Teile
2-Octyldodecanol	8,0	"	"
Pflanzenöl	5,0	"	"
Borsäure	2,0	"	"
Glycerin	28,0	"	"
Nipagin M	0,2	"	"
Produkt B	6,0	"	"
Wasser	38,8	"	"

### Feuchtigkeitscreme

Gemisch von Mono- und Diglyceriden der  
Palmitin- und Stearinsäure, Eumulsan MD<sup>(R)</sup>  
Dehydag

Fettalkoholpolyglykoläther,

Eumulgin B3<sup>(R)</sup> Dehydag

Ölsäuredecylester

Pflanzenöl

Paraffinöl

Produkt A

1,2-Propylenglykol

p-Hydroxybenzoesäuremethylester

Wasser

16,0 Gew.-Teile

4,0	"	"
5,0	"	"
5,0	"	"
2,0	"	"
5,0	"	"
5,0	"	"
0,2	"	"
57,8	"	"

809832/0012

/14



- 16-

2703185

Feuchtigkeitscreme

Selbstemulgierendes Gemisch aus Mono- und Diglyceriden höherer gesättigter

Fettsäuren Eumulsan KD<sup>(R)</sup> Dehydag

16,0 Gew.-Teile

Fettalkoholpolyglykoläther

Eumulgin B 3<sup>(R)</sup> Dehydag

1,0 "

2-Octyldodecanol

12,0 "

Isopropylmyristat

8,0 "

Paraffinöl

4,0

Produkt G

5,0 "

Sorbitlösung Karion<sup>(R)</sup> flüssig

8,0 "

p-Hydroxybenzoesäuremethylester

0,2 "

Wasser

55,8 "

Feuchtigkeitsemulsion

Gemisch von Mono- und Diglyceriden der Palmitin- und Stearinsäure, Eumulsan MD<sup>(R)</sup> Dehydag

6,0 Gew.-Teile

Fettalkoholpolyglykoläther, Eumulgin B3<sup>(R)</sup> Dehydag

4,0 "

2-Octyldodecanol

10,0 "

Pflanzenöl

4,0 "

Paraffinöl

4,0 "

Produkt B

5,0 "

1,2-Propylenglykol

7,0 "

p-Hydroxybenzoesäuremethylester

0,2 "

Wasser

59,8 "

Sonnenschutzcreme

Gemisch höhermolekularer Ester mit

Fettstoffen Dehymuls K<sup>(R)</sup> Dehydag

30,0 Gew.Teile

Ölsäuredecylester

15,0 " "

Lichtschutzmittel

5,0 " "

Nipagin M

0,2 " "

Produkt D

8,0 " "

Wasser

41,8 " "

/15

809832/0012

-17-

2703185

Gesichtsmaske

Gemisch von Fettsäurepartialglycerid mit	12,0 Gew.Teile
Emulgatoren Cutina LE <sup>(R)</sup> Dehydag	4,0 " "
Ölsäuredecylester	5,0 " "
Vitaminöl	2,0 " "
Kaolin	3,0 " "
Reisstärke	0,2 " "
Nipagin M	10,0 " "
Produkt F	63,8 " "
Wasser	

Rasierwasser

Oleyl-Cetylalkohol	1,0 Gew.Teile
Äthanol 96 %	67,5 " "
Methanol	0,2 " "
Kampfer	0,2 " "
Perubalsam	0,1 " "
Parfüm	0,5 " "
Hammamelisextrakt	10,0 " "
Borsäure	0,5 " "
Produkt A	5,0 " "
Produkt E	5,0 " "
Wasser	10,0 " "

Gesichtswasser

Gurkensaft	15,0 Gew.Teile
Citronensäure	0,2 " "
Äthanol 96 %ig	15,0 " "
Produkt C	5,0 " "
Produkt B	5,0 " "
Duftstoff	1,0 " "
Wasser	58,8 " "

/16

809832/0012

- 18 -

2703185

Schaumbad

Monoäthanolaminlaurylsulfat	66,0 Gew. Teile
ca. 33 % Waschaktivsubstanz	3,0 " "
Kokosfettsäurediäthanolamid	10,0 " "
Produkt G	3,0 " "
Parfümöl	18,0 " "
Wasser	

Creme-Schaumbad

Natriumlauryläthersulfat	78,0 Gew. Teile
ca. 30 % WAS	4,0 " "
Ölsäurediäthanolamid	8,0 " "
Laurinsäurehexylester	5,0 " "
Produkt A	2,0 " "
1,2-Propylenglykol	3,0 " "
Parfümöl	

Seife mit einem Gehalt an Haut-Feuchthaltemitteln

Es wurde ein zu 80 % aus Natriumtalgseife und zu 20 % aus Natrium-Cocossseife bestehendes Gemisch verwendet. Die in Form von Flocken vorliegende Seife mit einem Wassergehalt von 20 % wurde mit

0,2 Gewichtsteilen 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure,	
10,0 " " Produkt A,	
3,0 " " Parfümöl,	

bezogen auf 100 Gewichtsteile Seife, vermischt, in einer Strangpresse verformt und zu Stücken gepreßt.

Syndet-Seifenstück mit einem Gehalt an Haut-Feuchthaltemittel

Dem Beispiel wurde ein Syndetstück auf Basis eines Gemisches von Olefinsulfonat und Sulfobernsteinestersalz zugrunde gelegt.

/17

809832/0012

-19-

2703185

Zur Herstellung des Gemisches diente das Dinatriumsalz eines Sulfobernsteinsäure-monofettalkoholesters, der aus der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fraktion eines Kokosfettalkohols hergestellt worden war. Das Olefinsulfonat stammte von einem Gemisch geradkettiger  $\alpha$ -Olefine mit 15 - 18 Kohlenstoffatomen ab. Dieses Olefingemisch war durch Sulfonieren von 1 Mol Olefin mit ca. 1,2 Mol gasförmigem, inertgas-verdünntem Schwefeltrioxid, Hydrolysieren des rohen Sulfonierungsproduktes mit der berechneten Menge Natronlauge bei Temperaturen von etwa 100°C und Bleichen des Sulfonates mit Hilfe von Hypochlorit hergestellt worden. Das Gemisch der beiden Sulfonate enthielt etwa 5 Gewichtsprozent Neutralsalze (Natriumsulfat und Natriumchlorid), bezogen auf wasserfreies Sulfonat. Die Syndetmasse hatte folgende Zusammensetzung:

- 70 Gewichtsteile Tensidgemisch, bestehend aus
  - 60 Gew.-% Olefinsulfonat
  - 40 Gew.-% Dinatriumsalz des Sulfobernsteinsäureesters
- 15 Gewichtsteile Talgfettsäure (JZ 2)
- 2 Gewichtsteile Lanolin
- 5 Gewichtsteile Wasser
- 8 Gewichtsteile Produkt G
- 2 Gewichtsteile Parfümöl.

Die Masse wurde in einer Strangpresse verformt und zu Stücken gepreßt.

An die Stelle der in den vorstehenden Rezepturen genannten erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen können mit gleich gutem Erfolg auch andere der aufgeführten erfindungsgemäß einzusetzenden Produkte treten.

/18

809832/0012

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07C 127/15

A61 K7/00

A61 K7/48

C 11D 3/48

GERMAN PATENT OFFICE

Laid-open specification 27 03 185

File reference: P 27 03 185.2

Filing date: 27.1.77

Laid-Open date: 10.8.78

Union priority:

---

Title: Cosmetic compositions with a content of  
skin moisturizers

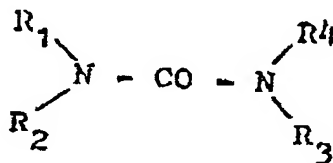
Applicant: Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf

Inventors: Möller, Hinrich, Dipl.-Chem. Dr.;  
Osberghaus, Rainer, Dipl.-Chem. Dr.;  
4000 Düsseldorf

---

## Patent Claims

1. Cosmetic compositions, in particular skincare, skin protection and skin-cleansing compositions based on customary constituents, such as emulsifiers, fatty substances, plant extracts, solvents, fragrances, thickeners, preservatives, surfactants, characterized by a content of hydroxyalkyl-substituted ureas of the general formula



in which  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$ , independently of one another, are a hydrogen atom, a lower ( $C_1$ - $C_4$ )-alkyl or a lower ( $C_2$ - $C_6$ )-hydroxyalkyl group, which may contain 1 - 5 hydroxyl or hydroxyalkyl groups, with the proviso that at least one of the radicals  $R_1$  -  $R_4$  is a hydroxyalkyl or oligohydroxyalkyl group, in an amount of from 1 to 20% by weight, preferably 3 to 10% by weight, based on the total composition.

2. Cosmetic compositions according to Claim 1, characterized in that the hydroxyalkyl-substituted ureas are used in the form of the crude products of the preparation reaction following treatment with an acidic cationic exchanger for adjusting to a neutral pH.

3. Cosmetic compositions according to Claim 1 and 2, characterized in that, besides the hydroxyalkyl-substituted ureas acting as skin moisturizers, they comprise the customary constituents, such as emulsifiers, fatty substances, plant extracts, preservatives, fragrances, thickeners, solvents, surfactants in the conventional amounts.

4. N,N-bis(2-hydroxyethyl)urea.

5. N-(2-hydroxy-2-methyl-2-propyl)urea.

6. N-(1,3-dihydroxy-2-methyl-2-propyl)urea.

5

7. N-(1,3-dihydroxy-2-hydroxymethyl-2-propyl)urea.

8. Process for the preparation of N-(2-hydroxyalkyl)ureas by reacting optionally substituted  
10 2-oxazolidones at elevated temperature between preferably 100 and 200°C with primary and secondary, in particular primary, amines.

Patent Application

D 5539

Cosmetic compositions with a content of skin  
moisturizers

5

The invention relates to cosmetic compositions, in particular skincare, skin protection and skin-cleansing compositions, with a content of hydroxylalkyl-substituted ureas as skin moisturizers.

10

It is generally known that, besides other factors, measures for protecting healthy skin include a certain hygroscopicity. If the substances on which this hygroscopicity and its continual restoration are based  
15 are removed from the skin by environmental influences, such as repeated washing with highly wetting and extracting substances, chemical influences, severe weathering influences, then changes arise in the horny layer, as a result of which the protective effect of  
20 the skin against harmful environmental influences can be greatly reduced.

The object was therefore to develop cosmetic compositions, in particular skincare, skin protection  
25 and skin-cleansing compositions, through which the ability of the skin to function is retained completely or to an enhanced degree despite harmful environmental influences, and in the case of existing damage, restoration of the horny skin is effectively supported.

30

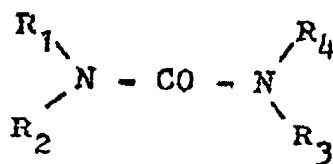
The products used to date as skin moisturizers were without exception ionic compounds such as acids and primarily salts which, although in some cases producing useful results as skin moisture regulators,  
35 significantly reduce the stability of, in particular, low viscosity O/W emulsions. In such cases, often only completely inadequate amounts of skin moisture regulators could be incorporated. Besides the general



object of developing good skin moisturizers, those products which pose no stability problems following incorporation, in particular also in O/W emulsions, were of particular interest.

5

This object was achieved by using cosmetic compositions, in particular skincare, skin protection and skin-cleansing compositions based on customary constituents such as surfactants, emulsifiers, fatty substances, plant extracts, solvents, fragrances, thickeners, preservatives, with a content of hydroxyalkyl-substituted ureas of the general formula



15

in which  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$ , independently of one another, are a hydrogen atom, a lower ( $C_1$ - $C_4$ )-alkyl or a lower ( $C_2$ - $C_6$ )-hydroxyalkyl group, which can contain 1 - 5 hydroxyl or hydroxyalkyl groups, with the proviso that at least one of the radicals  $R_1$  -  $R_4$  is a hydroxyalkyl or oligohydroxyalkyl group, in an amount of from 1 to 20% by weight, preferably 3 to 10% by weight, based on the total composition.

25 These products to be used according to the invention are advantageously suitable for retaining and/or restoring the water retention of the skin and thereby keeping the skin soft and flexible and fully functional.

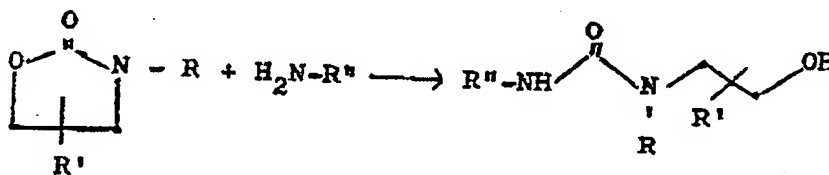
30

The compounds to be used according to the invention as skin moisturizers can be prepared by generally known processes. Thus, for example, they can be obtained by reacting substituted primary or secondary amines with urea at elevated temperatures of from about 80 to 200°C

35

or by reacting substituted amine hydrochlorides with alkali metal cyanates in an aqueous medium. Reactions of carbamic esters, which may be substituted on the nitrogen, with optionally substituted primary or secondary amines also produce the corresponding hydroxyalkyl-substituted ureas. The hydroxyalkyl-substituted ureas to be used according to the invention can also be prepared from correspondingly substituted amines by reaction with isocyanates, carbamoyl chlorides or phosgene.

It has also been found that N-(2-hydroxyalkyl)ureas can be prepared in a simple way by allowing optionally substituted 2-oxazolidones to react with primary or secondary, in particular primary, amines at elevated temperature between preferably 100 and 200°C. The reaction proceeds according to the following scheme:



20

Hydroxyalkyl-substituted ureas to be used according to the invention are, for example, N-(2-hydroxyethyl)urea; N-(2-hydroxypropyl)urea; N-(3-hydroxypropyl)urea; N-(2,3-dihydroxypropyl)urea; N-(2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)urea; N-methyl-N-(1,3,4,5,6-pentahydroxy-2-hexyl)urea; N-methyl-N'-(1-hydroxy-2-methyl-2-propyl)urea; N-(1-hydroxy-2-methyl-2-propyl)urea; N-(1,3-dihydroxy-2-propyl)urea; N-(tris hydroxylmethylmethyl)urea; N-ethyl-N'-(2-hydroxyethyl)urea; N-bis(2-hydroxyethyl)urea; N,N'-bis-(2-hydroxyethyl)urea; N-N-bis(2-hydroxypropyl)urea; N,N'-bis(2-hydroxypropyl)urea; N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N'-propylurea; N,N-bis(2-hydroxypropyl)-N'-(2-hydroxyethyl)urea; N-tert-butyl-N'-(2-hydroxyethyl)-N'-(2-hydroxypropyl)urea; N-(1,3-dihydroxy-2-propyl)-N'-(2-hydroxy-

35

ethyl)urea; N,N-bis(2-hydroxyethyl)-N',N'-dimethylurea;  
N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)urea; N,N-bis(2-  
hydroxyethyl)-N',N'-bis(2-hydroxypropyl)urea.

5 The hydroxyalkyl-substituted ureas to be used according  
to the invention are colourless, crystalline or viscous  
completely stable products which have a very good  
physiological compatibility and, being neutral, non-  
ionic compounds, are characterized by a particularly  
10 good ability to be incorporated into cosmetic emulsion  
bases. For the incorporation into cosmetic products it  
is also possible to use mixture of different  
hydroxyalkyl-substituted ureas, and mixtures with  
unsubstituted urea. It is also not absolutely necessary  
15 to prepare the pure compounds, but the crude products  
of the reaction can also be used if they are adjusted  
to a neutral pH through treatment with an acidic  
cationic exchanger.

20 Skincare, skin protection and skin-cleansing  
compositions to which special skincare properties are  
imparted through the addition of the N-hydroxyalkyl  
alcanic acid amides to be used according to the  
invention are day creams, baby creams, night and  
25 nutrient creams, cleansing creams, skin protection  
creams, glycerol creams, creams with special additives  
of animal and vegetable origin, sunscreen creams and  
sunscreen emulsions, soaps, bath oils, foam baths,  
shower baths, face tonics, shaving lotions.

30 Incorporation into the skincare, skin protection and  
skin-cleansing compositions can take place in a known  
manner by simple stirring and/or dissolution. Besides  
the hydroxyalkyl-substituted ureas to be used according  
to the invention, the cosmetic preparations can  
35 comprise the constituents usually present in these,  
such as, for example, emulsifiers, fatty substances,  
plant extracts, preservatives, fragrances, solvents in  
conventional amounts. The pH of the skincare and skin

protection compositions can vary in the range from acidic to neutral and is advantageously adjusted to weakly acidic values around pH 6. For skin-cleansing compositions based on soap, the weakest possible  
5 alkaline adjustment is the aim.

The examples below are intended to illustrate the subject matter of the invention in more detail, but without limiting it thereto.

10

### Examples

Of the hydroxyalkyl-substituted ureas to be used according to the invention as skin moisturizers,  
15 compounds listed below were subjected to corresponding tests and used in formulations. Firstly, the preparation of the products is described.

#### A) N-(2-hydroxyethyl)urea

20 A mixture of 61 g (1 mol) of ethanol amine and 60 g (1 mol) of urea was heated at 100°C for 8 hours. After cooling, the mixture crystallized, and N-(2-hydroxyethyl)urea with a melting point of 89-91°C was obtained in a virtually quantitative yield. By  
25 recrystallizing from ethanol/ether, the melting point was increased to 90-92°C.

However, for use in cosmetic products, purification by means of recrystallization is not necessary. For this  
30 purpose, the aqueous solution of the crude product is treated, while stirring, with the H form of a cation exchanger resin, for example Lovatit S 100®, until a pH of 6 is established and then filtered off again. The resulting aqueous solution of N-(2-hydroxyethyl)urea can  
35 be used for cosmetic purposes without further treatment.

The following were prepared in a corresponding manner:

B) N-(2-hydroxypropyl)urea

Melting point 118°C following recrystallization from dioxane.

5

C) N,N-bis(2-hydroxyethyl)urea

Melting point 75-76°C following recrystallization from chloroform/ethanol.

10 D) N-(2-hydroxy-2-methyl-2-propyl)urea

A solution of 81 g (1 mol) of 2-amino-2-methylpropane in 100 ml of water was neutralized with 100 g of 36% strength hydrochloric acid (1 mol) and then treated, at room temperature and while stirring, with a slurry of  
15 65 g (1 mol) of sodium cyanate in 300 ml of water in portions. After stirring for 16 hours at room temperature, the solution was concentrated by evaporation under reduced pressure and the solid residue was extracted with boiling ethanol. After  
20 distilling off the ethanol, the residue was recrystallized from ethanol. 36 g, i.e. 27% of theory, of pure N-(2-hydroxy-2-methyl-2-propyl)urea of melting point 104°C were isolated.

25 The following were prepared in a corresponding manner:

E) N-(1,3-dihydroxy-2-methyl-2-propyl)urea

Colourless resin with a refractive index  $n^{20}$  : 1.5030.

30 F) N-(1,3-dihydroxy-2-hydroxymethyl-2-propyl)urea

Melting point 138°C following recrystallization from ethanol.

G) N,N'-bis(2-hydroxyethyl)urea

35 A mixture of 43.5 g (0.5 mol) of 2-oxazolidone and 30.6 g (0.5 mol) of ethanol amine were heated at 145°C for 2 hours. After cooling with ice/water, the crude N,N'-bis(2-hydroxyethyl)urea solidified to give a wax-

like mass. Following recrystallization from ethanol/chloroform, the pure compound had a melting point of 54-55°C.

- 5 The products C, D, E, F are novel compounds which have hitherto not been described as such.

The favourable behaviour of the compounds to be used according to the invention with regard to the water  
10 absorption capacity and water retention capacity has been established by means of test methods described in more detail below. These are a method of ascertaining the equilibrium moisture, which is a measure of the water retention capacity, and the determination of the  
15 water retention, rehydration and elasticity of impregnated pig epidermis.

1. Ascertaining the equilibrium moisture

The substances (about 300 - 500 mg) to be investigated  
20 were moistened with a defined amount of water and, at 23°C, were exposed to different relative atmospheric humidities (1%, 30%, 47%, 65%, 89% and 100% relative humidity) for 24 hours. The amount of water absorbed or released was determined gravimetrically and plotted on  
25 a graph. From the curves resulting from this it is possible to deduce the relative humidity at which neither water release nor water absorption takes place. This value, which is referred to as equilibrium moisture, is a measure of the water retention capacity  
30 of a substance. The lower the value, the more positive the product is to be assessed. Furthermore, the water absorption capacity (hygroscopicity) of the substance can be read off from the gradient of the curve.

35 2. Measurements on the pig epidermis

a) Obtaining the pig epidermis

Immediately after killing the pigs, the bristles of the skin are cut off using a hair shearing

machine (shear head 0.1 mm). The pigs are steeped in 60°C warm water for about 3 - 5 minutes, the epidermis is then peeled off and stored at -20°C until it is used.

5

- b) Determination of the water retention and of the rehydration of impregnated pig epidermis

10 Punched sections of epidermis (1 × 2 cm) were bathed for 2 hours in a 10% strength solution of the test substance, patted under standardized conditions using a small press and dried for 24 hours freely suspended between two clamps in a 100 ml Erlenmeyer flask at 23°C and 30% relative  
15 humidity and 50% relative humidity (adjusted by means of sulphuric acid/water mixtures). Drying of the impregnated samples to X% of the starting weight was compared with the corresponding value of the epidermis bathed only in water (blank  
20 value). The table gives the improvement in the water retention and in the rehydration compared with the blank value in Δ% H<sub>2</sub>O. For the duplicate experiments in each case the deviations were at most ± 2 absolute units. For larger deviations,  
25 the experiment was repeated. The rehydration was determined analogously by 24-hour drying with the impregnated and patted pig epidermis at 30% relative humidity and subsequent 24-hour incubation at  
30 90% relative humidity.

- c) Elasticity measurements on impregnated pig epidermis

35 Punched sections of epidermis (1 × 6 cm) were bathed for two hours in 10% strength aqueous solution of the substance to be tested and patted under standardized conditions. The samples were

incubated freely suspended between two clamps at  
70% relative humidity and 90% relative humidity  
for 24 hours and elongated in a Zwick tensile  
testing machine (Model: 1402) at a stress of 0 -  
5 50 p. As a measure of the elasticity the  
elongation in mm was given, which was measured in  
the Hooke's range at a stress between 5 - 30 p.

The results obtained in the tests described above are  
10 given in Table 1 below.



Table 1

Product	Equilibrium moisture (% r.h.)	Measurements on the pig epidermis			
		Water retention % H <sub>2</sub> O after drying at		Rehydration % water adsorption at	mm elongation following stress between 5 - 30 g
Blank value	-	30% r.h.	50% r.h.	90% r.h.	90% r.h. 75% r.h.
A	70	0	0	0	0.3 - 0.5 0
C	62	15	18	21	6.2 0.8
G	58	10	10	11	5.1 1.5
		11	11	15	4.7 0.8

Besides the considerable water-absorption capacity, the table above also reveals the considerable water-retention capacity of the compounds to be used according to the invention and thus their good suitability as skin moisturizers in skincare, skin protection and skin-cleansing compositions.

A number of examples of cosmetic preparations are listed below which comprise the substances to be used according to the invention as skin moisturizers.

5 Day cream, low-grease

Fatty acid partial glyceride Cutina  
MD®

Dehydag	6.0	parts	by	wt.
Stearic acid	8.0	"	"	"
Mixture of non-ionic genic emulsifiers				
Eumulgin C 700® Dehydrag	3.0	"	"	"
2-Octyldodecanol	4.0	"	"	"
Vegetable oil	3.0	"	"	"
Paraffin oil	5.0	"	"	"
Triethanolamine	0.4	"	"	"
1,2-Propylene glycol	3.0	"	"	"
Product A	6.0	"	"	"
Nipagin M	0.2	"	"	"
Perfume oil	0.1	"	"	"
Water	60.4	"	"	"

Baby cream

Mixture of high molecular weight  
esters, predominantly mixed esters of  
pentaerythritol fatty acid ester and  
citric acid fatty alcohol ester

Dehymuls E® Dehydag	7.0	parts	by	wt.
Decyl oleate	10.0	"	"	"
Vaseline	10.0	"	"	"
Wool grease	5.0	"	"	"
Boric acid	0.2	"	"	"
Talc	12.0	"	"	"
Zinc oxide	8.0	"	"	"
Nipagin M	0.2	"	"	"
Product G	8.0	"	"	"
Water	39.6	"	"	"

Night cream

Colloidally disperse mixture of  
90 parts of cetylstearyl alcohol and  
10 parts of sodium lauryl sulphate 10.0 parts by wt.  
2-Octyldodecanol 12.0 " "  
Vegetable oil 7.0 " "  
Wool grease 2.0 " "  
Glycerol 1.0 " "  
Product C 10.0 " "  
Nipagin M 0.2 " "  
Perfume oil 1.0 " "  
Water 56.8 " "

Boron-glycerol cream

5

Colloidally disperse mixture of  
90 parts of cetylstearyl alcohol and  
10 parts of sodium lauryl sulphate 12.0 parts by wt.  
2-Octyldodecanol 8.0 " "  
Vegetable oil 5.0 " "  
Boric acid 2.0 " "  
Glycerol 28.0 " "  
Nipagin M 0.2 " "  
Product B 6.0 " "  
Water 38.8 " "

Face mask

Mixture of fatty acid partial  
glyceride with emulsifiers Cutina LE®

Dehydag	12.0	parts	by	wt.
Decyl oleate	4.0	"	"	
Vitamin oil	5.0	"	"	
Kaolin	2.0	"	"	
Rice starch	3.0	"	"	
Nipagin M	0.2	"	"	
Product F	10.0	"	"	
Water	63.8	"	"	

Shaving lotion

5

Oleyl cetyl alcohol	1.0	parts	by	wt.
Ethanol 96%	67.5	"	"	
Methanol	0.2	"	"	
Camphor	0.2	"	"	
Peru balsam	0.1	"	"	
Perfume	0.5	"	"	
Hamamelis extract	10.0	"	"	
Boric acid	0.5	"	"	
Product A	5.0	"	"	
Product E	5.0	"	"	
Water	10.0	"	"	

Moisturizing cream

Mixture of mono- and diglycerides of palmitic acid and stearic acid,			
Emulsan MD <sup>®</sup> Dehydag	16.0	parts	by wt.
Fatty alcohol polyglycol ether			
Eumulgin B3 <sup>®</sup> Dehydag	4.0	"	"
Decyl oleate	5.0	"	"
Vegetable oil	5.0	"	"
Paraffin oil	2.0	"	"
Product A	5.0	"	"
1,2-Propylene glycol	5.0	"	"
Methyl p-hydroxybenzoate	0.2	"	"
Water	57.8	"	"

Moisturizing cream

5

Self-emulsifying mixture of mono- and diglycerides of high unsaturated fatty acids			
Eumulsan KD <sup>®</sup> Dehydag	16.0	parts	by wt.
Fatty alcohol polyglycol ether			
Eumulgin B3 <sup>®</sup> Dehydag	1.0	"	"
2-Octyldodecanol	12.0	"	"
Isopropyl myristate	8.0	"	"
Paraffin oil	4.0	"	"
Product G	5.0	"	"
Sorbitol solution Karion <sup>®</sup> liquid	8.0	"	"
Methyl p-hydroxybenzoate	0.2	"	"
Water	55.8	"	"

Moisturizing emulsion

Mixture of mono- and diglycerides of palmitic acid and stearic acid, Eumulsan MD <sup>®</sup> Dehydag	6.0	parts	by wt.
Fatty alcohol polyglycol ether, Eumulgin B3 <sup>®</sup> Dehydag	4.0	"	"
2-Octyldodecanol	10.0	"	"
Vegetable oil	4.0	"	"
Paraffin oil	4.0	"	"
Product B	5.0	"	"
1,2-Propylene glycol	7.0	"	"
Methyl p-hydroxybenzoate	0.2	"	"
Water	59.8	"	"

Sunscreen cream

5

Mixture of high molecular weight esters with fatty substances Dehymuls K <sup>®</sup> Dehydag	30.0	parts	by wt.
Decyl oleate	15.0	"	"
Photoprotective agents	5.0	"	"
Nipagin M	0.2	"	"
Product D	8.0	"	"
Water	41.8	"	"

Face mask

Mixture of fatty acid partial glyceride with emulsifiers Cutina LE <sup>®</sup> Dehydag	12.0	parts	by wt.
Decyl oleate	4.0	"	"
Vitamin oil	5.0	"	"
Kaolin	2.0	"	"
Rice starch	3.0	"	"
Nipagin M	0.2	"	"
Product F	10.0	"	"
Water	63.8	"	"

Shaving lotion

Oleyl cetyl alcohol	1.0	parts	by wt.
Ethanol 96%	67.5	"	"
Methanol	0.2	"	"
Camphor	0.2	"	"
Peru balsam	0.1	"	"
Perfume	0.5	"	"
Hammamelis extract	10.0	"	"
Boric acid	0.5	"	"
Product A	5.0	"	"
Product E	5.0	"	"
Water	10.0	"	"

5 Face tonic

Cucumber juice	15.0	parts	by wt.
Citric acid	0.2	"	"
Ethanol 96% strength	15.0	"	"
Product C	5.0	"	"
Product B	5.0	"	"
Fragrance	1.0	"	"
Water	58.8	"	"

Foam bath

Monoethanol amine lauryl sulphate ca. 33% washing-active substance	66.0	parts	by wt.
Coconut fatty acid diethanolamide	3.0	"	"
Product G	10.0	"	"
Perfume oil	3.0	"	"
Water	18.0	"	"

Cream foam bath

Sodium lauryl ether sulphate ca. 30%

WAS	78.0	parts	by	wt.
Oleic acid diethanolamide	4.0	"	"	
Lauric acid hexyl ester	8.0	"	"	
Product A	5.0	"	"	
1,2-Propylene glycol	2.0	"	"	
Perfume oil	3.0	"	"	

Soap with a content of skin moisturizers

5

A mixture consisting of 80% of sodium tallow soap and 20% of sodium coconut soap was used. The soap, present in the form of flakes and having a water content of 20%, was mixed with

10

0.2 parts by weight of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid,  
10.0 parts by weight of Product A,  
3.0 parts by weight of perfume oil,

15

based on 100 parts by weight of soap, shaped in an extruder and pressed to give bars.



Syndet soap bar with a content of skin moisturizers

The basis of the example was a syndet bar based on a mixture of olefinsulphonate and sulphosuccinic ester salt. The mixture was prepared using the sodium salt of a sulphosuccinic acid monofatty alcohol ester which had been prepared from the C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> fraction of a coconut fatty alcohol. The olefinsulphonate originated from a mixture of straight-chain  $\alpha$ -olefins having 15 - 18 carbon atoms. This olefin mixture had been prepared by sulphonating 1 mol of olefin with about 1.2 mol of gaseous, inert gas-diluted sulphur trioxide, hydrolyzing the crude sulphonation product with the calculated amount of sodium hydroxide solution at temperatures of about 100°C and bleaching the sulphonate with the help of hypochlorite. The mixture of the two sulphonates comprised about 5% by weight of neutral salts (sodium sulphate and sodium chloride), based on anhydrous sulphonate. The syndet mass had the following composition:

	70 parts	by weight	of	surfactant	mixture,
	consisting	of			
	60%	by weight	of	olefinsulphonate	
25	40%	by weight	of	disodium salt	of
				sulphosuccinic ester	
	15 parts	by weight	of	tallow fatty acid	(iodine
				number 2)	
	2 parts	by weight	of	lanolin	
30	5 parts	by weight	of	water	
	8 parts	by weight	of	Product G	
	2 parts	by weight	of	perfume oil.	

The mass was shaped in an extruder and pressed to give bars.

The compounds specified in the above formulations to be used according to the invention can also be replaced by

other listed products to be used according to the invention with equally good success.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**